

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-53819

(24)(44)公告日 平成6年(1994)7月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C F A	9267-4F		
C 0 7 C 43/10		7419-4H		
C 0 8 L 61/10	L M Q	8215-4 J		
// C 0 8 J 5/22	C F A	9267-4F		

請求項の数4(全 3 頁)

(21)出願番号	特願平2-120310	(71)出願人	999999999 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目7番1号
(22)出願日	平成2年(1990)5月10日	(72)発明者	三田 直子 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株 式会社内
(65)公開番号	特開平4-15232	(74)代理人	弁理士 京本 直樹 (外2名)
(43)公開日	平成4年(1992)1月20日		
		審査官	小林 正巳
		(56)参考文献	J. Am. Chem. Soc., 111 [21 (1989) (米) P. 8192-8200

(54)【発明の名称】 カリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体のフィルムおよびその製造法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】100Å以上の厚さを持つカリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体のフィルム。

【請求項2】フィルムは基板上に形成されたものである事を特徴とする請求項1に記載のフィルム。

【請求項3】カリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体を含む溶液をスピコート法で基板上にフィルムとして形成し、400℃以下の温度で焼成して残留溶剤を除去する工程よりなるカリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体のフィルムの製造法。

【請求項4】溶剤はシクロヘキサノンである請求項3に記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

2

(産業上の利用分野)

本発明は、カリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体のフィルムに関するものである。

(従来技術)

カリックスアレーンは、フェノール・ホルムアルデヒドの縮合により生成する環状オリゴマーである。カリックスアレーンの特徴は、高融点、溶液に対する難溶性、および包接化合物を形成することであり、特にその包接能による海水中のウラニルイオンや排水中の重金属イオンの吸着剤として期待されており、近年、そのための誘導体の合成法や物性が活発に研究されている化合物である。特に、水に対する溶解度を向上させることを目的とした誘導体の合成が試みられている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、カリックスアレーンおよび/またはカリ

3

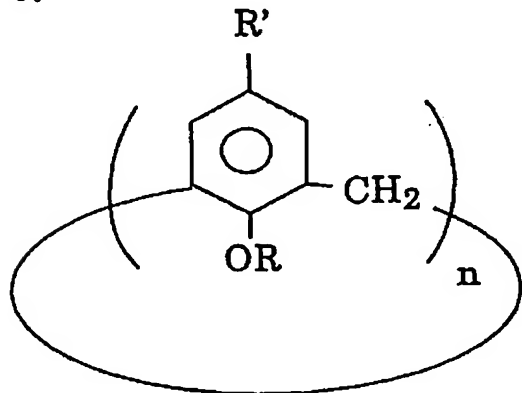
ックスアレーン誘導体は有機溶剤に難溶であるため、カリックスアレーンを高分子中に練りこむ例は見受けられるが、カリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体そのものをフィルムとすることはこれまでなされていない。したがって、本発明の目的は第一にカリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体のフィルムを提供することにある、第二にその製造法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者は、上記目的を達成するため実験研究を行った結果、カリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体をフィルム化する事が可能である事を見いだして本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、100Å以上の厚さを持つカリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体のフィルムである。また、本発明の製造方法はカリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体を含む溶液をスピコート法で基板上にフィルムとして形成し、400℃以下の温度で焼成して残留溶媒を除去する工程よりなる。

本発明において用いられるカリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体とは、フェノールとホルムアルデヒドの縮合により生成する環状オリゴマーおよびその誘導体であって、つぎの一般式で示される構造を有する。



n は、4, 5, 6, 7, 8のものが既知であり、特に $n=4, 6$ および8のものは、一段階で収率よく合成できる。 R は—H, —H₃, —COCH₃, —(CH₂)_nCH₃, —CH₂Ar, —CH₂CHCHC₂, —SiCH₃, —CH₂COOH等
 R' は—H, —*t*-C₄H₉, —Br, —SO₃Na, —CH₂NH₂, —N=NAr, —CH₂Cl, —COAr, NO₂, —C₆H₅COOH=CH₂等

シクロデキストリンと異なりベンゼン環よりなるカリックスアレーン類は、芳香族置換反応を利用して種々の誘導体が合成できる。

これら、カリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体は、シクロデキストリン類クラウンエーテル類と同様に包接機能を有する事が近年明らかにさ

(2)

特公平6-53819

4

れ、水溶性カリックスアレーンの合成が研究され、水溶液中の包接が報告されている。しかしながら、機能性材料として用いるには、これをフィルム化する事がきわめて有用である。これらカリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体は、有機溶剤に難溶であるが、希薄な溶液からでも100Å以上の厚みを有するフィルムを製造できることを見出した。溶剤は高めの沸点を有し、塗布する基板となじみの良いものが好ましい。例えば、ピリジンは溶解度の点では好ましいが、ガラス、石英、シリコン基板等に塗布するための溶剤としては好ましくはなかった。一方、シクロヘキサノン、ジオキサンは好ましい溶剤の例である。極端に薄いフィルムは欠陥等の面で好ましくないが、100Å以上はフィルムとして機能する。また本発明の製造方法では基板上にスピコートしたあと400℃以下の温度で焼成しているが、これはマリックスアレーンあるいはその誘導体が400℃程度まであれば安定であるためである。得られたフィルムは、高い耐熱性を有し、また、一般の高分子膜と比べると、きわめて高い硬度を有する。

このようなフィルムを得ることにより、粉末状または溶液として扱われていたカリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体をフィルム状で扱え、しかも、このフィルムは、カリックスアレーンの特徴である種々の機能を発揮させるための基材である。

(実施例)

合成例1: *t*-ブチルカリックス[4]アレーン

p-tert-ブチフェノール10gを、37%ホルムアルデヒド水溶液9.7gに溶かし、3Nの水酸化ナトリウム水溶液を10ml加えた。これを50~55℃で45時間、さらに110~120℃で2時間加熱した。そして、1Nの塩酸100mlを加え1時間攪拌後、不溶物をろ過し真空110℃で1時間乾燥した。それを、ジフェニルエーテル70gに溶かし220℃で2時間加熱し、酢酸エーテルで抽出し、粗結晶を得た。クロロホルム-メタノールで再結晶させ、*t*-ブチルカリックス[8]アレーンを3.2gを得た。融点は344~346℃であった。確認は、IR, NMR, およびマススペクトルにより行った。以下、同様である。

合成例2: *t*-ブチルカリックス[8]アレーン

p-tert-ブチルフェノール27.8gをキシレン150mlに溶かしパラホルムアルデヒド9gを加え、さらに10Nの水酸化カリウム水溶液0.4mlを加えた。これを、4時間加熱還流し、析出物をろ過し、トルエン、エーテル、アセトン、水の順で洗浄し粗結晶を得た。これをクロロホルムで再結晶させ、*t*-ブチルカリックス[8]アレーンを15.5g得た。融点は411から412℃であった。

合成例3: *t*-オクチルカリックス[8]アレーン

p-tert-ブチルフェノール37.14gを、キシレン150mlに溶かし、パラホルムアルデヒド9gを溶かし、10Nの水酸化カリウム水溶液0.4ml加えた。これを4時間加熱還流した。その後クロロホルムで抽出し粗結晶を得た。クロ

5

ロホルム・メタノールで再結晶し、*t*-オクチル-カリックス[8]アレーンを7.1g得た。融点は338~340℃であった。

合成例4:カリックス[6]アレーン

t-ブチル-カリックス[6]アレーン10gとフェノール6.0gをトルエンに溶かし、塩化アルミニウム12.4gを加え、室温で1時間攪拌した。さらに、冷水100mlを加え、有機層をエバポレートした。アセトンやメタノールなどで洗浄し、カリックス[6]アレーンを3.9g得た。融点は380~381℃であった。

合成例5:*t*-ブチル-カリックス[8]アレーン・アセテート
t-ブチル-カリックス[8]アレーン2gをピリジン100mlに溶かし、無水酢酸0.2ml加え、30分攪拌した。反応溶液を水にあげ、不溶物をろ過し粗結晶を得た。これをクロホルムで再結晶させ、*t*-ブチル-カリックス[8]アレーン・アセテート2.1gを得た。

実施例 1

合成例2で示した*t*-ブチル-カリックス[8]アレーンの0.25wt%*t*-ブチル-カリックス[8]アレーンシクロキサノン溶液を調整し、それを0.2 μ mフィルターに通した

(3)

6

後に、スピンコート法によりシリコン基板上にフィルム化した。スピンコートは回転数300rpmで10秒、ひきつづき、800rpmで60秒行った。これを150℃で30分ベーキングをおこないフィルムを得た。得られたフィルムの膜厚は、600Åであった。微小硬度計により表面のヴィッカース硬度は100以上であった。

実施例 2

合成例1, 3, 4, 5の生成物を実施例1と同様な方法によりスピンコートし、そのフィルムを得た。

10 実施例 3

合成例2, 4の生成物を混合し、それを実施例と同様な方法によりスピンコートし、そのフィルムを得た。

(発明の効果)

以上の説明から明らかなように、カリックスアレーンおよび/またはカリックスアレーン誘導体のフィルムが得られ、また、このフィルムを得たことにより高耐熱性、高硬度のコーティングが行えるだけでなく、カリックスアレーンを機能性材料として利用するための有効な手段を得た。

20

特公平6-53819